

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-77103

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 01 B 3/32  
B 01 J 23/86

識別記号

庁内整理番号

7918-4G  
6674-4G

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 メタノールの水蒸気改質方法

⑯ 特 願 昭58-184526

⑰ 出 願 昭58(1983)10月4日

⑱ 発 明 者 小 淵 彰 川崎市川崎区大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製作所内  
⑱ 発 明 者 金 子 正 人 川崎市川崎区大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製作所内  
⑱ 発 明 者 中 村 容 一 川崎市川崎区大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製作所内  
⑱ 発 明 者 宮 本 誠 郎 川崎市川崎区大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製作所内

⑲ 出 願 人 三菱化工機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 服部 賢武

最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

メタノールの水蒸気改質方法

2. 特許請求の範囲

1) 銅、クロムおよびバリウムを含む触媒の存在下でメタノールを水蒸気と共に150~400℃の温度で接触させることを特徴とするメタノールの水蒸気改質方法。

2) 触媒として銅5~60重量%クロム1~50重量%バリウム1~15%を含有するものを用いる特許請求の範囲第1項記載のメタノールの水蒸気改質方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野)

本発明はメタノールを原料にして水蒸気改質法により水素ガスを製造する方法に関する。

従来技術)

高純度の水素が半導体製造の雰囲気ガスとして最近、需要が急速に伸びてゐる。此が対策として食

塩電解の副性水素や製鉄所や都市ガス会社のコークス<sup>LP</sup>ガス中の水素が時代の脚光を浴びて、此が必要に対処せんとして既に動いてゐるが、半導体製造工場と電解工場やコークス<sup>LP</sup>源所在地の地区的関係から、製造した水素は此をポンペで輸送するといふ、流通上の不利が生じて居る。

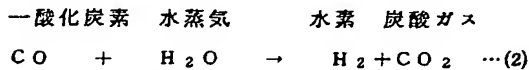
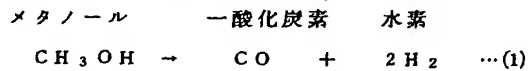
又食塩電解副生水素やコークス<sup>LP</sup>ガス精製による水素の純度にも問題がある。

発明の目的)

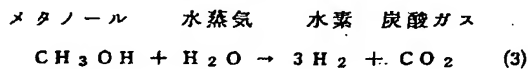
此の高純度水素の需要は、合成アンモニアの様な大規模なものではなく精々1000M<sup>3</sup>/時位であり、此の水素を半導体製造工場内に設置して配管で所要工場に供給し、莫大なポンペの取扱いからも、経済的な面からも自家水素の製造工場の気運が高まって来ている。此の要望に応えるために、純粋で、天然ガスを原料として大規模製造による入手容易な低廉なメタノールを水蒸気改質して水素と炭酸ガスと少量の1酸化炭素にして此を精製して水素を作り、此をPSA法(プレッシャースウィングアドソーブション)で更に精製して、此

が水素の需要に応ずることが考えられている。  
 本発明は此の中のメタノールの水蒸気による改質方法に関し特にその触媒に関するものである。  
 発明の構成)

メタノールから水素を得る方法は次の基本反応式から行われると考えられる。



(1)+(2)の反応が同時に行われて結局



となる。

温度は150℃~400℃ 圧力は常圧又は加圧下で触媒の存在下で行われる。

触媒は色々研究されて居るが、メタノールをCOとH<sub>2</sub>から合成する時の合成触媒が有効であることが分かった即ちCuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO等である。

250℃とし350℃を越さないようにする。激しい分解が終わってからほぼ約20分間かきまぜながら加熱を続ける。冷却後10%の酢酸600ml中に30分間浸漬し、100mlの水で6回洗浄し、125℃で12時間乾燥後粉末とする。その組成はCu:33、Cr:27、Ba:11である。

この粉末を油圧プレスにて板状に形成する。

これを400℃にて5時間焼成し焼成後粉碎し16~32メッシュに粒径をそろえた。

本触媒を内径19mmのSUS316製反応器に3cc充填し水素で還元した後H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OHのモル比1.5にて触媒の性能を調べた。その結果を表1に示します。

#### 比較例1

実施例1にBa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を加えずに作った触媒(Cu:42、Cr:27)を本反応に供した。

その結果を表2に示す。

本触媒も実施例1の触媒同様の活性があるが両者を示差熱天秤で調べた結果次の温度にて熱変化を起こすことが判明した。

#### 特開昭60-77103(2)

本発明者等は先ずCuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>について研究したが此の組合せでは、高温で不安定な処があり、此にBaを加えて活性種であるCuを完全に還元状態にするのを防ぐと共に、熱変化を起こす温度を高くして熱的に安定したものである。

触媒の組成はCuとして5~60重量%望しくは15~45重量%Crとして1~50重量%望しくは10~30重量%Baとして1~15重量%望しくは10~15重量%である。次にいくつかの実施例を挙げて此を説明する。

#### 実施例)

##### 実施例1

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 309g及びBa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 35gを溶かして900mlとした液を80℃で(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 138gと28%のアンモニア水225mlとの溶液を、900ml中にかきまぜながら注加し、生成する沈殿を濾して200mlの水を2部に分けて洗い吸引して水分をできるだけ除いて75~80℃で12時間乾燥後粉末とする。この粉末を半田浴に支持した容器中で分解する。分解温度は

#### 熱変化温度

実施例1の触媒 528℃

比較例1の触媒 310℃、527℃

したがって比較例1の触媒より実施例1の触媒の方がBaを助触媒としたことにより耐熱性の点でも優れていることがはじめて見出された。耐熱性を有することは触媒の寿命の点で重要なことである。

##### 実施例2

実施例(1)の製法に準じてCu5重量%Cr50重量%Ba1重量%の触媒を作り

実施例1と同様な方法で反応テストを行った結果を表3に示す。

本触媒の熱変化を示差熱天秤で調べた結果480℃であった。

##### 実施例3

実施例(1)の製法に準じてCu45重量%Cr20重量%Ba8重量%の触媒を作り、実施例1と同様な方法で反応テストを行った。その結果を表4に示す。

##### 実施例4

実施例(1)の製法に準じてCu60重量%Cr1重量%

Ba 15重量% の触媒を作り、実施例1と同様な方法で反応テストを行った。その結果を表5に示す。以上の結果から考察するに、分解温度を上げるとメタノールの転化率は良いがCO CH<sub>4</sub> の生成多く余り良い結果が出ないが、此からでも水素を得ることは充分可能である。

此のガスをさきに示したPSA法で純水素を製造する。此の方法では99.999% 以上のファイブナインの高純度水素が得られる。

尙半導体用の水素にはパラジウム合金箔を透過させて精製し更に純度を上げることが出来る。

発明の効果)

本発明には次の効果がある。

- 1) メタノールの水蒸気改質を特殊な触媒(Cu, Cr, Baを含む)を使って簡単に行う事が出来た。
- 2) 触媒にBaを加えることにより耐熱性を与えることが出来た。
- 3) 半導体工業に必要な高純度水素を自家で製造する、簡単な道を開いた。
- 4) 原料が純粋(100%)メタノールであるから、

表 2

温 度 (℃)	LHSV (hr <sup>-1</sup> )	メタノール転化率 (%)	生成ガス組成(mol%)			
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
211	1.09	60.7	75.1	24.9	0.0	0.0
235	1.07	92.0	75.2	24.8	0.0	0.0
263	1.01	98.7	74.6	24.0	1.5	0.0

表 3

温 度 (℃)	LHSV (hr <sup>-1</sup> )	メタノール転化率 (%)	生成ガス組成(mol%)			
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
205	1.05	53.2	75.0	25.0	0.0	0.0
240	1.03	93.0	74.9	25.1	0.0	0.0
258	1.06	97.4	74.0	24.3	1.7	0.0

特開昭60- 77103(3)

表 1

温 度 (℃)	※LHSV (hr <sup>-1</sup> )	メタノール転化率 (%)	生成ガス組成(mol%)			
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
203	1.07	54.4	75.0	25.0	0.0	0.0
241	1.03	94.0	75.1	24.9	0.0	0.0
257	1.06	98.5	74.4	24.3	1.3	0.0

※ LHSV ... Liquid hourly Space Velocity

表 4

温 度 (℃)	LHSV (hr <sup>-1</sup> )	メタノール転化率 (%)	生成ガス組成 (mol%)			
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
205	1.03	54.0	75.0	25.0	0.0	0.0
240	1.05	94.2	75.2	24.8	0.0	0.0
310	1.06	99.0	75.3	22.5	2.2	0.02

表 5

温 度 (℃)	LHSV (hr <sup>-1</sup> )	メタノール転化率 (%)	生成ガス組成 (mol%)			
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
210	1.04	52.0	75.0	25.0	0.0	0.0
320	1.06	99.0	75.0	22.7	2.3	0.0
400	1.07	99.0	73.2	21.1	5.7	0.03

第1頁の続き

⑦発 明 者

森 尻

久 雄

川崎市川崎区大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製  
作所内

不純物の極めて少ない純水素を作ることが出来る。

5) 自家製造であるから運搬用のボンベに充填する必要がない。

6) メタノールの水蒸気改質により得られたガスはそのまま燃料電池用にも利用出来る。

特許出願人 三菱化工機株式会社  
代理人 (7167) 弁理士 服部賢武

特開昭60- 77103(5)

手続補正書(方式)

昭和59年 2 月 8 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第184526号

2. 発明の名称

メタノールの水蒸気改質<sup>質</sup>方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目6番2号

名 称 <sup>ミツビシ</sup>三菱化工機株式会社

代表者 <sup>クモ</sup> 雲 <sup>トミ</sup> 瀬 <sup>サブロー</sup> 富三郎

4. 代理人 〒154

住 所 東京都世田谷区太子堂3丁目30の5の915

氏 名 (7167) 弁理士 服 部 賢 武

5. 補正命令の日付

昭和59年1月31日 (但し発送日)

6. 補正の対象

明細書の欄

7. 補正の内容

明細書の浄書(内容に変更なし)

別紙の通り

**THIS PAGE BLANK (USP, U)**